

УДК 661.935+66.081.6+549.641.1+546.05

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ¹

© 2024 г. М. П. Попов^{a, *}, А. С. Багишев^a, А. П. Немудрый^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: popov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.03.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

В настоящей работе приведены результаты исследования высокотемпературной десорбции кислорода из оксида со смешанной проводимостью состава $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ при помощи оригинального метода квазиравновесного выделения кислорода. Измерения проводили с охарактеризованным порошкообразным образцом в трубчатом реакторе. Получена равновесная фазовая диаграмма оксида в диапазоне температур и парциальных давлений кислорода: 600–850 °С и $0.2\text{--}6\cdot 10^{-5}$ атм соответственно. При помощи литературных данных проведено качественное соотнесение областей фазовой диаграммы с соответствующей их структурой.

Ключевые слова: перовскиты, смешанные проводники, кислородный обмен, фазовые диаграммы

DOI: 10.31857/S0424857024010043, **EDN:** GMKYXG

STUDY OF HIGH-TEMPERATURE OXYGEN RELEASE FROM STRONTIUM COBALTITE IN QUASI-EQUILIBRIUM REGIME

© 2024 г. М. P. Popov^{a, *}, A. S. Bagishev^a, A. P. Nemudry^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: popov@solid.nsc.ru

In the present work, the results of high-temperature oxygen desorption from oxide with mixed conductivity composed of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ obtained via original quasi-equilibrium oxygen release technique were shown. Measurements were carried out with a characterized powder sample in a tubular reactor. The equilibrium phase diagram of the oxide in the temperature range and partial pressure of oxygen: 600–850 °C and $0.2\text{--}6\cdot 10^{-5}$ atm, respectively, was obtained. With the help of literary data, correlation of phase diagram regions with their corresponding structures was carried out.

Keywords: perovskites, mixed conductors, oxygen exchange, phase diagrams

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со структурой перовскита, обладающие смешанной ион-электронной проводимостью (**СИЭП-оксиды**), благодаря аномальной для твердых тел подвижности кислорода [1–4], могут быть применены в таких современных технологиях, как мембранная сепарация кислорода [5, 6], каталитическая конверсия природного газа [7, 8], эффективное сжигание топлива с утилизацией углекислого газа [9] и твердооксидные топливные элементы [10–15].

Одним из ключевых параметров, определяющих структурно-фазовые особенности и транспортные свойства СИЭП-оксидов, является количество кислорода в структуре $ABO_{3-\delta}$ [4], которое является функцией от температуры и парциального давления кислорода над образцом. Разработанная для изучения кислородного обмена в СИЭП-оксидах методика квазиравновесного выделения кислорода (**КРВК**) является прямым методом изучения активного кислорода в оксиде и позволяет получить детальную информацию о фазовых превращениях в исследуемом образце [16–21]. Поскольку целью данной работы является аттестация разработанной методики КРВК, то в качестве модельного объекта исследования был выбран классический СИЭП-оксид состава $SrCoO_{3-\delta}$ (**SC**). Данный СИЭП-оксид был выбран из-за отсутствия достоверной фазовой диаграммы и множества разногласий, связанных со структурными превращениями в данном оксиде.

Впервые оксиды SC были исследованы Watanabe с соавторами [22, 23]. Было показано, что образцы, приготовленные при $T > 850$ °C на воздухе и закаленные, кристаллизуются в структурном типе браунмиллерита. Образцы, приготовленные и закаленные при $T < 800$ °C, обладали структурой гексагонального перовскита (тип- $BaNiO_3$). Grenier с соавторами [24, 25] синтезировали высокотемпературную (браунмиллеритоподобную) и низкотемпературную (гексагональную тип- $BaNiO_3$) формы и показали, что температура фазового перехода находится при $T \sim 575$ °C. Takeda с соавторами [26, 27] показал, что кислородная нестехиометрия может достигать $\delta \sim 0.71$, при $\delta > 0.5$ образуется кубическая фаза. Образование фазы браунмиллерита наблюдается в области $0.58 > \delta > 0.48$. При нагревании до $T > 950$ °C происходит фазовый переход с образованием кубической фазы состава $Sr_2Co_2O_{4.58}$. При медленном охлаждении при $T < 800$ °C формируется низкотемпературная гексагональная $Sr_2Co_2O_5$ -фаза, которая разлагается с образованием

$SrCo_{0.9}O_x$ и оксида кобальта. Структура браунмиллерита состава $Sr_2Co_2O_{4.96}$ была определена методом Ритвельда и отнесена к *Icmm* пространственной группе [28]. Детальные исследования $SrCoO_{2.5-x}$ были проведены В.В. Вашуком с соавторами [29]. С помощью рентгеновской дифракции и термического анализа ими было установлено образование трех различных полиморфных форм $SrCoO_{2.5-x}$; ромбоэдрической ($x < 0.16$), кубической псевдо-перовскитной фазы с $0.16 < x < 0.21$, состоящей из микродоменов с более низкой симметрией, и разупорядоченной кубической фазы перовскита с $x > 0.21$. Обращает на себя внимание тот факт, что ионы кобальта в степени окисления 2+ стабильны в структуре перовскита и достаточно легко образуются даже при нагревании на воздухе. Авторы отмечают, что недостатком кобальтита стронция, с точки зрения транспортных свойств по кислороду, является образование гексагонального перовскита при $T < 675$ °C.

Таким образом, целью данной работы является в первую очередь апробация метода квазиравновесного выделения кислорода (**КРВК**) для изучения высокотемпературного кислородного обмена СИЭП-оксида. В качестве объекта исследования был выбран классический состав SC ввиду наличия внушительного количества структурных исследований [22–34], но отсутствия достоверных данных о фазовой диаграмме $\delta-pO_2-T$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Оксид SC был синтезирован классическим твердофазным методом путем смешения исходных реагентов в стехиометрических соотношениях. Реагенты были предварительно прокалены при 600 °C в течение 5 ч для удаления влаги и органических примесей. В качестве реагентов использовали карбонат стронция и оксид кобальта (II, III). Гомогенизацию смеси проводили в планетарной мельнице АГО-2 (ООО “НПО НОВИЦ”, Россия) в течение 30 с в этаноле при соотношении компонентов спирт: продукт = 1 мл: 1 мг. Полученную смесь оксидов прокаливали при температуре 900 °C в течение 6 ч для частичного удаления побочных газообразных продуктов и увеличения удельной площади реакции. Прокаленную смесь повторно измельчали и гомогенизировали в течение 1 мин. Далее образец спрессовывали и спекали в печи при температуре 1400 °C в течение 6 ч.

Рентгенофазовый анализ

Полноту протекания реакции оценивали с помощью рентгенофазового анализа порошка SC с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), используя высокоскоростной детектор LynxEye (CuK α -излучение). Данные были получены в диапазоне 2θ от 20 до 60° с шагом 0.02° и временем накопления 0,5 с. Расшифровку данных дифракции проводили с помощью программы *Topaz*.

Детальная непрерывная фазовая диаграмма

Для определения зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода при различных температурах использовали метод КРВК. Схема установки приведена на рис. 1.

Образец SC выдерживали при заданной температуре и парциальном давлении кислорода $p_{O_2} = 0.20$ атм (смесь O $_2$ /He) в потоке с суммарным расходом 50 мл/мин в течение 1 ч, после чего газ на входе в реактор ступенчато заменяли на чистый гелий ($p_{O_2} = 10^{-5}$ атм) с тем же объемным расходом. Экспериментальный реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 4 мм, в которую помещали порошковый образец (~1 г) в виде колонки длиной ~25 мм. Образец фиксировали в центре трубки с помощью кварцевой ваты. Свободный объем трубки заполняли кварцевыми вставками для уменьшения объема реактора и постоянной времени установки. Подготовленный реактор помещали в трубчатую печь, измерительную термопару закрепляли снаружи реактора

непосредственно вблизи от образца, температуру печи поддерживали постоянной с точностью ± 0.1 °С регулятором “Термодат”.

Парциальное давление кислорода p_{O_2} на выходе из реактора определяли с помощью кислородного датчика на основе стабилизированного иттрием оксида циркония согласно уравнению Нернста:

$$\ln \frac{p_{O_2}}{p_{ref}} = -\frac{4F}{RT}(E - E_t), \quad (1)$$

где p_{ref} – парциальное давление кислорода на воздухе, E , E_t – напряжение с датчика и термо-ЭДС датчика соответственно; T – температура датчика кислорода, R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея. Температуру циркониевого датчика поддерживали с помощью терморегулятора при 800 °С.

Объемную скорость выделения кислорода F_{O_2} (мл/мин) из образца SC в потоке гелия определяли по формуле сложения газовых потоков:

$$\frac{p_{O_2}}{p_0} = \frac{F_{O_2}}{F_{O_2} + F_{He}}, \quad (2)$$

где F_{He} – расход гелия в мл/мин, p_0 – абсолютное давление газовой смеси, равное 1 атм.

Из (2) значение F_{O_2} на выходе из реактора определяли из выражения:

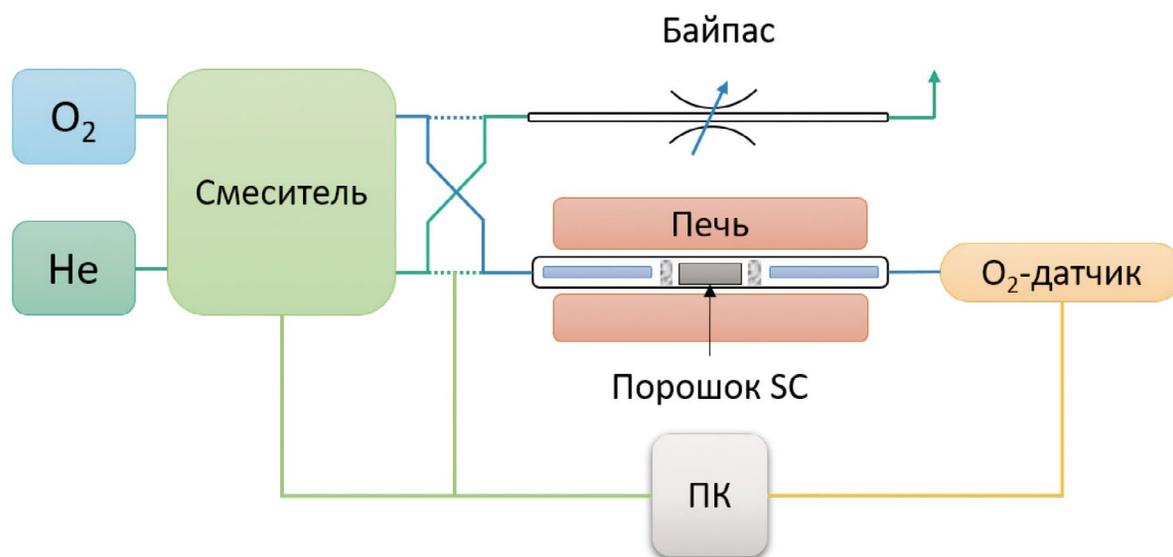


Рис. 1. Установка для измерения кислородного обмена в СИЭП-оксидах.

$$F_{O_2} = \frac{pO_2}{P_o} F_{He} \left/ \left(1 - \frac{pO_2}{p_o}\right)\right. \quad (3)$$

Модель выделения кислорода в проточном реакторе

Предполагая идеальное перемешивание газа в небольшой области вокруг образца ($V_{эф}$), скорость изменения парциального давления кислорода на выходе из реактора (pO_2) может быть описана в виде баланса масс между входящим потоком кислорода ($J_{вх}$), выходящим потоком кислорода ($J_{вых}$) и скоростью выделяющегося кислорода из образца (dQ/dt):

$$V_{эф} \frac{p}{RT} \frac{dpO_2/p}{dt} = J_{вх} pO_{2,вх} / p - J_{вых} pO_2 / p + \frac{dQ}{dt}, \quad (4)$$

где p — абсолютное давление, равное 1 атм. Разница между $J_{вх}$ и $J_{вых}$ связана с количеством выделяемого кислорода из оксида:

$$J_{вых} = J_{вх} + \frac{dQ}{dt}, \quad (5)$$

а количество кислорода, в свою очередь, равно

$$Q(t) = W \frac{\delta(t) - \delta(0)}{2}, \quad (6)$$

где W — количество моль образца в реакторе.

Как показано в работе [17], решением системы уравнений (4), (5) и (6) для кислородной нестехиометрии как функции от времени будет

$$\delta(t) = \delta(0) + \frac{2}{W} \left\{ J_{вх} \int_0^t \frac{pO_2(t) - pO_{2,вх}(t)}{p - pO_2(t)} dt - \frac{V_{эф} p}{RT} \ln \frac{p - pO_2(t)}{p - pO_2(0)} \right\}. \quad (7)$$

При известных параметрах $J_{вх}$, $pO_{2,вх}$, которые задаются в ходе эксперимента, и эффективного объема реактора $V_{эф}$, который

определяется конструкцией реактора, становится возможным определение непрерывной зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода. Таким образом, измеряя зависимость “ $pO_2 - t$ ” в квазиравновесных условиях при $T = const$ можно для каждого давления pO_2 рассчитать кислородную стехиометрию образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа

По данным порошкового РФА (рис. 2), образец SC, спеченный при 1130 °С, является монофазным и имеет структуру гексагонального перовскита типа $BaNiO_3$ ($P63/mmc$) с параметрами решетки $a = b = 5,571(3) \text{ \AA}$, $c = 4,750(3) \text{ \AA}$, что качественно согласуется с литературными данными по составу SC [24, 27].

Непрерывная фазовая диаграмма

С помощью установки, описанной в предыдущем разделе, были получены зависимости парциального давления кислорода от времени (рис. 3). На графике можно выделить области с изменением скорости выделения кислорода при температурах 750–850 °С, что может быть связано с переходом в упорядоченную структуру браунмиллерита [29].

Из исходных данных рассчитаны, согласно уравнениям (2) – (7), изотермы “ $3 - \delta - \lg pO_2$ ” SC для температур $T = 600 - 850 \text{ °С}$ ($F_{He} = 20 \text{ мл/мин}$) с реперными точками, полученными методом ТГ (рис. 4).

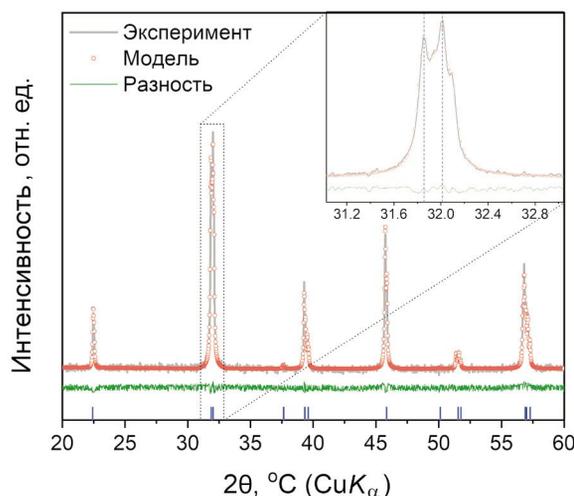


Рис. 2. Полнопрофильный анализ рентгенограммы медленно охлажденного на воздухе оксида SC.

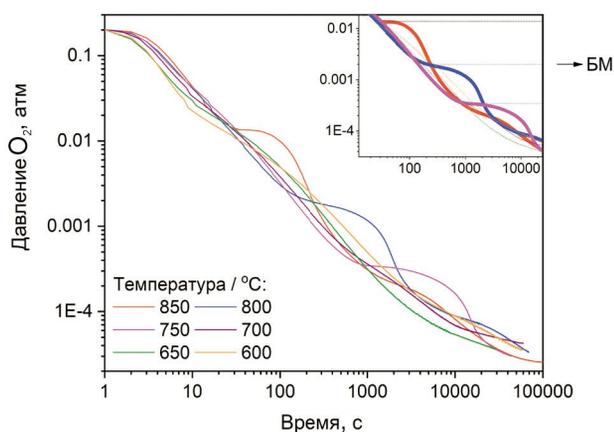


Рис. 3. Исходные экспериментальные десорбции кислорода из порошка SC.

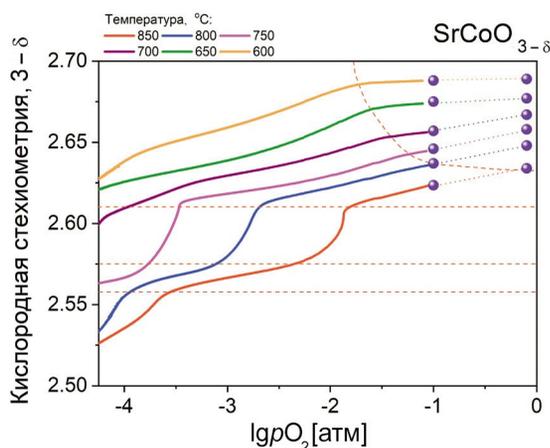


Рис. 4. Равновесная фазовая диаграмма “3-δ – lg pO₂ – T” SC (T = 600–850 °C). Точками обозначены равновесные данные ГП.

С использованием экспериментальных данных других авторов [22–29] можно качественно связать области фазовой диаграммы и соответствующие им структуры (рис. 5):

1. Область, отмеченная фиолетовым цветом (ГП). Согласно литературным данным [22, 23], в линейной низкотемпературной области структура SC соответствует фазе гексагонального перовскита типа BaNiO₃, которая не претерпевает изменений вплоть до к/т.

2. Фазовый состав области, отмеченной оранжевым цветом (ПК), согласно работе [29], соответствует фазе псевдокубического перовскита, область гомогенности которого выше, чем у гексагонального перовскита. Отмечаем, что литературные данные по структуре именно данной области обладают наибольшими противоречиями.

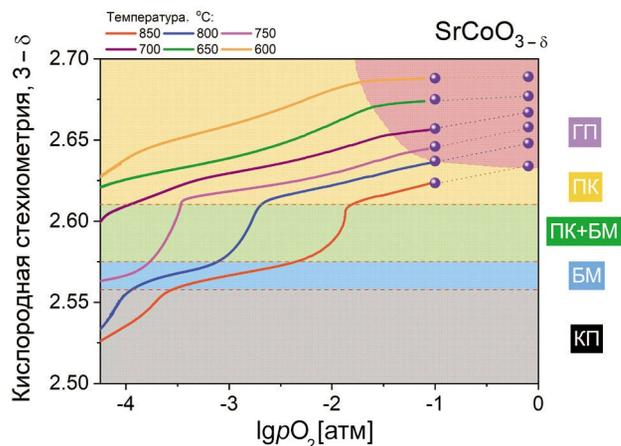


Рис. 5. Равновесная фазовая диаграмма “3-δ – lg pO₂ – T” SC (T = 600–850 °C) с обозначением фазового состава для каждой из областей. ГП – гексагональный перовскит, ПК – псевдокубическая структура, БМ – структура браунмиллерита, КП – кубический перовскит.

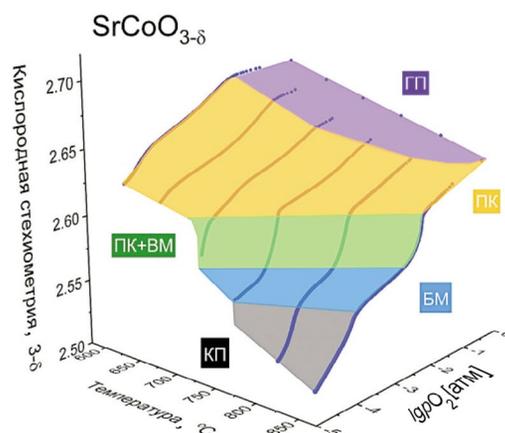


Рис. 6. Трехмерное представление равновесной фазовой диаграммы “3-δ – lg pO₂ – T” SC (T = 600–850 °C).

3. Область, отмеченная зеленым цветом (ПК + БМ), соответствует фазовому переходу в упорядоченную структуру браунмиллерита с узкой областью гомогенности, область которой отмечена синим цветом (БМ) [26–28].

4. Высокотемпературная область (КП, серый цвет), по общему мнению, соответствует фазе кубического перовскита Pm-3m [22–29].

Для наглядности диаграмма была (рис. 5), в которой отмечены фазовые превращения в оксиде SC, перестроена в трехмерном виде (рис. 6). Необходимо отметить, что приведенное разделение носит скорее информативный характер ввиду того, что прямых экспериментов *in situ*

высокотемпературной порошковой дифракции в данной работе проведено не было.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезирован и охарактеризован СИЭП-оксид состава $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. Методом КРВК получена непрерывная фазовая диаграмма $3 - \delta - \lg p\text{O}_2$ в области температур 600–850 °С и парциальных давлений кислорода $2 \cdot 10^{-1} - 6 \cdot 10^{-5}$ атм для СИЭП-оксида SC . С использованием литературных данных проведено сопоставление областей фазовой диаграммы с соответствующими им структурами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–73–10200, <https://rscf.ru/project/22–73–10200/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teraoka, Y., Zhang, H.M., Furukawa, S., and Yamazoe, N., Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 1985, p. 1743.
2. Shao, Z., et al., Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane, *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 172, p. 177.
3. Asadi, A.A., et al., Preparation and oxygen permeation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) perovskite-type membranes: experimental study and mathematical modeling, *Industrial & engineering chem. res.*, 2012, vol. 51, no. 7, p. 3069.
4. Bouwmeester, H.J. and Gellings, P.J., The CRC handbook of solid-state electrochemistry, 1997, no. 544.6 CRC, p. 481–553.
5. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M., Meulenberg, W.A., Liu, S., and Lin, Y.S., Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 320, p. 13.
6. Marques, F.M.B., Kharton, V.V., Naumovich, E.N., Shaula, A.L., Kovalevsky, A.V., and Yaremchenko, A.A., Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 1697.
7. Pei, S., Kleefisch, M., Kobylinski, T.P., Faber, J., Udovich, C.A., Zhang-McCoy, V., Dabrowski, B., Balachandran, U., Mieville, R.L., and Poeppel, R.B., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.*, 1994, vol. 30, p. 201.
8. Ten Elshof, J.E., van Hassel, B.A., and Bouwmeester, H.J.M., Activation of methane using solid oxide membranes, *Catal. Today*, 1995, vol. 25, p. 397.
9. Leo, A., Liu, Sh., and Diniz da Costa, J.C., Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery, *Intern. J. Greenh. Gas Con.*, 2009, vol. 3, p. 357.
10. Mahato, N., et al., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141–337.
11. Othman, M.H.D., et al., High-performance, anode-supported, microtubular SOFC prepared from single-step-fabricated, dual-layer hollow fibers, *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, no. 21, p. 2480.
12. Pusz, J., Mohammadi, A., and Sammes, N.M., Fabrication and performance of anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Energy Conversion and Storage*, 2006, vol. 3, p. 482.
13. Mahata, T., et al., Fabrication of Ni-YSZ anode supported tubular SOFC through iso-pressing and co-firing route, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 4, p. 3874.
14. Zhang, L., et al., Fabrication and characterization of anode-supported tubular solid-oxide fuel cells by slip casting and dip coating techniques, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, no. 2, p. 302.
15. Shao, Z. and Haile, S.M., A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature*, 2004, vol. 431, p. 170.
16. Попов, М.П., Старков, И.А., Чижик, С.А., Бычков, С.Ф., Немудрый, А.П. *Кислородный обмен в нестехиометрических оксидах со смешанной проводимостью: новые экспериментальные методики и методология получения/анализа равновесных и кинетических данных*, Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2019. 135 с. [Popov, M.P., Starkov, I.A., Chizhik, S.A., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., *Oxygen exchange in nonstoichiometric oxides with mixed conductivity: new experimental techniques and methodology for obtaining/analyzing equilibrium and kinetic data*, Novosibirsk: Izdatel'stvo Sibirskogo Otdeleniya RAN, 2019, 135 p.]
17. Starkov, I., Bychkov, S., Matvienko, A., and Nemudry, A., Oxygen release technique as a method for the determination of “ $\delta-p\text{O}_2-T$ ” diagrams for MIEC oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 5527.
18. Chizhik, S.A. and Nemudry, A.P., Nonstoichiometric oxides as a continuous homologous series: linear free-energy relationship in oxygen exchange, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, p. 18447.
19. Chizhik, Stanislav A., Bychkov, Sergey F., Voloshin, Bogdan V., Popov, Mikhail P., and Nemudry, Alexander P., The Brønsted–Evans–Polanyi relationship in oxygen exchange of fuel cell cathode material $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with the gas phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, vol. 23, p. 1072.
20. Chizhik, S.A., Kovalev, I.V., Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Study of the isobaric and iso-stoichiometric kinetic parameters of oxygen exchange reaction of $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ MIEC perovskite, *Chem. Engineering J.*, vol. 445, 1 October 2022, 136724.

21. Chizhik, S.A., Popov, M.P., Kovalev, I.V., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 450, 137970.
22. Watanabe, H., Magnetic properties of perovskites containing Strontium I. Strontium-rich ferrites and cobaltites, *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, vol. 12, p. 515.
23. Watanabe, H. and Takeda, T., in: Y. Hoshino, et al. (Eds.), *Proceedings of the International Conference on Ferrites* (Kyoto, Japan, 1970): Univ. Park Press, Baltimore, MD. 1971. 588 p.
24. Grenier, J.C., Ghodbane, S., Demazeau, G., Pouchard, M., and Hagenmuller, P., Le cobaltite de strontium Sr₂Co₂O₅: Caracterisation et proprietes magnetiques, *Mat. Res. Bull.*, 1979, vol. 14, p. 831.
25. Grenier, J.C., Fournes, L., Pouchard, M., and Hagenmuller, P., A Mössbauer resonance investigation of ⁵⁷Fe doped Sr₂Co₂O₅, *Mat. Res. Bull.*, 1986, vol. 21, p. 441.
26. Takeda, T., Yamaguchi, Y., and Watanabe, H., Magnetic Structure of SrCoO_{2.5}, *J. Phys. Soc. Japan*, 1972, vol. 33, p. 970.
27. Takeda, Y., Kanno, R., Takada, T., Yamamoto, O., Takano, M., and Bando, Y., Phase relation and oxygen-non-stoichiometry of perovskite-like compound SrCoO_x (2.29 < x > 2.80), *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, vol. 540–541, p. 259.
28. Bezdicka, M.P., Oxydation de Sr₂Co₂O₅ par voie electrochimique, Ph. D. thesis, 1993, 203 p.
29. Vashook, V.V., Zinkevich, M.V., and Zonov, Yu.G., Phase relations in oxygen-deficient SrCoO_{2.5–δ}, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 116, p. 129.
30. Alario-Franco, M.A., Henche, M.J.R., Regi, M.V., Calbet, J.M.G., Grenier, J.C., Wattiaux, A., and Hagenmuller, P., Microdomain texture and oxygen excess in the calcium-lanthanum ferrite: Ca₂LaFe₃O₈, *J. Solid State Chem.*, 1983, vol. 46, p. 23.
31. Alario-Franco, M.A., Calbet, J.M.G., Regi, M.V., and Grenier, J.C., Brownmillerite-type microdomains in the calcium lanthanum ferrites: Ca_xLa_{1-x}FeO_{3-y}: I. 2/3 < x < 1, *J. Solid State Chem.*, 1983, vol. 49, p. 219.
32. Parras, M., Regi, M.V., Calbet, J.M.G., Alario-Franco, M.A., Grenier, J.C., and Hagenmuller, P., A reassessment of Ba₂Fe₂O₅, *Mat. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, p. 1413.
33. Grenier, J.C., Ea, N., Pouchard, M., and Hagenmuller, P., Structural transitions at high temperature in Sr₂Fe₂O₅, *J. Solid State Chem.*, 1985, vol. 58, p. 243.
34. Шаплыгин, И.С., Лазарев, В.Б. Получение и свойства SrCoO₃, *Журн. неорганической химии*. 1985. Т. 30. Вып. 12. С. 3214.